

УДК 303.732.4: 66.081.2

*Запропоновано методика дослідження параметрів механізму масообмінного процесу адсорбції Sr-90 з рідких радіоактивних відходів модифікованими бентонітами Язівського родовища сірки на основі теорії ізотропної турбулентності. Зокрема, в даній роботі використаний новий підхід до прогнозування інтенсивності зовнішнього масообмінного процесу адсорбції з урахуванням коефіцієнта дифузії в розчині за залежністю Уїлки і Чанга на підставі порівняння експериментальних і розрахункових значень коефіцієнтів масовіддачі  $\beta$*

*Ключові слова: модифікований бентоніт, адсорбент, рідкі радіоактивні відходи, Sr-90, зовнішня дифузія*

*Предложена методика исследования параметров механизма массообменного процесса адсорбции Sr-90 из жидких радиоактивных отходов модифицированными бентонитами Язвского месторождения серы на основе теории изотропной турбулентности. В частности, в данной работе использован новый подход к прогнозированию интенсивности внешнего массообменного процесса адсорбции с учетом коэффициента диффузии в растворе по зависимости Уилки и Чанга на основании сравнения экспериментальных и расчетных значений коэффициентов массоотдачи  $\beta$*

*Ключевые слова: модифицированный бентонит, адсорбент, жидкие радиоактивные отходы, Sr-90, внешняя диффузия*

# ПРОГНОЗУВАННЯ ІНТЕНСИВНОСТІ АДСОРБЦІЇ ІОНІВ СТРОНЦІЮ З РІДКОЇ ФАЗИ МОДИФІКОВАНИМИ ГЛИНИСТИМИ МІНЕРАЛАМИ

**І. М. Петрушка**

Доктор технічних наук, доцент\*

E-mail: petim@mail.ru

**М. С. Мальований**

Доктор технічних наук, професор\*

E-mail: mmalpolnet@lviv.ua

**О. Г. Чайка**

Кандидат технічних наук, асистент\*

**С. П. Стасевич**

Кандидат технічних наук, доцент

Кафедра загальної екології та екоінформаційних систем\*\*

\*Кафедра прикладної екології та збалансованого природокористування

\*\*Національний університет "Львівська політехніка"  
пл. Св. Юра 3/4, м. Львів, Україна, 79013

## 1. Вступ

Радіоактивні матеріали та джерела іонізуючого випромінювання широко використовуються в ядерно-енергетичній індустрії, медицині, багатьох галузях промисловості та наукових дослідженнях. Утворення рідких радіоактивних відходів (РРВ) можливе у будь-якій з цих областей. РРВ можуть утворюватися в результаті порушення правил поводження з радіоактивними матеріалами, розгерметизації контейнерів з джерелами іонізуючого випромінювання, в процесі проведення дезактиваційних робіт та знятті з експлуатації ядерних установок.

Ефективним методом дезактивації РРВ є флотаційно-коагуляційний процес. В процесі дезактивації води важко розділити флотацію та коагуляцію, оскільки здебільшого реалізується схема послідовного застосування обох методів – коагуляції з наступним флотуванням осадів з піною [1].

У випадку застосування гідроксиду заліза в парі з флотореагентом за рН=7 ступінь вилучення Sr-90 становив 35-40%, тоді як за рН=11 зростав до 98% [2],

що пояснюється хімічним осадженням Sr-90 у вигляді гідроксиду.

Видалення Sr-90 на гідроксидах заліза та мангану у кислому середовищі не перевищує 50%, тоді як у нейтральному сягає 70%, а у лужному досягає 98%. На противагу, вилучення Cs-134 на гідроксиді мангану не проходить у всьому інтервалі рН. Видалення Cs солями заліза з додаванням вапняного молока проходить лише на 4-25% [2]. Загалом за коагуляційного вилучення Sr-90 та Cs-137 не вдається досягнути високих ступенів вилучення.

Шведськими вченими [3] встановлено, що коагуляційно-флотаційними методами у випадку застосування солей алюмінію та заліза з наступним фільтруванням крізь піщані фільтри можливо практично повністю видалити всі досліджувані радіонукліди (U, Th, Pu, Po, Ra), крім Sr та Cs. Недоліком методу є утворення великих об'ємів радіоактивного осаду.

На теперішній час значна увага провідних вітчизняних та зарубіжних вчених приділяється адсорбційним методам, зокрема отримання ефективних адсорбентів на основі природних мінералів [2, 4, 10].

## 2. Мета роботи

Дослідити зовнішньодифузійну кінетику процесу адсорбції Sr-90 з рідких радіоактивних відходів модифікованими глинистими мінералами, та розробити методику прогнозування інтенсивності сорбційних процесів на основі порівняльного аналізу експериментальних та розрахункових коефіцієнтів масовіддачі.

## 3. Результати дослідження та їх теоретична інтерпретація

Адсорбційні процеси характеризуються різною формою ізотерм рівноваги. Для багатьох адсорбційних систем характерна форма ізотерми Ленгмюра. Характерною рисою цього типу адсорбційних ізотерм є те, що певному значенню концентрації компонента в рідкому розчині, рівноважна концентрація у твердій фазі досягає значення, яке можна вважати практично постійним (Q). На рис. 1 представлено ізотерму адсорбції стронцію природною глиною Язівського родовища сірки модифіковану фероціанідом заліза при температурі 20<sup>0</sup> С.

Характер виду ізотерми адсорбції є визначальним в кінетиці процесу. Для ленгмюрівського виду ізотерм в області високих концентрацій компонента в розчині кінетика є внутрішньодифузійна. В області низьких концентрацій відповідних лінійному характеру ізотерм адсорбції лімітуючою стадією процесу є зовнішньодифузійна кінетика (C=5·10<sup>-4</sup> моль/дм<sup>3</sup>). У проміжному інтервалі концентрацій кінетика є змішаною.

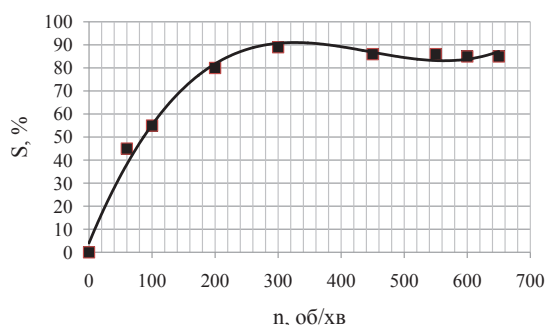


Рис. 1. Залежність степені сорбції стронцію (S, %) модифікованою бентонітовою глиною Язівського родовища сірки оксидом титану від числа обертів (n, об/хв.) за співвідношення „рідина : тверда фаза” = 100 см<sup>3</sup>/мг, рН=7

Нами досліджено процес поглинання стронцію при концентрації C = 1·10<sup>-4</sup> - 5·10<sup>-4</sup> моль/дм<sup>3</sup>, що відповідає забрудненню реальних водних об’єктів і лежить в проміжній області.

Природна глина Язівського родовища сірки має ємність 0,14 мг-екв Sr на 1г глини. Порівняно висока сорбційна ємність щодо Sr пояснюється вмістом карбонатів [4]. Підвищену сорбційну ємність можна пояснити іонообмінним характером сорбції, коли іон Ca<sup>2+</sup>, присутній у структурі глинистої матриці, заміщується на іон Sr<sup>2+</sup>.

Модифікування природної глини фероціанідами перехідних металів суттєво збільшує сорбційну ємність щодо Sr до 0,19; 0,20 та 0,25 мг-екв Sr на 1 г

ЗФ-ГМ, МФ-ГМ і МКФ-ГМ відповідно. Однак для таких модифікованих сорбентів як Т-ГМ, С-ГМ і Ст-ГМ сорбційна ємність зростає до значень 0,35; 0,25 та 0, 23 мг-екв Sr на 1 г сорбенту відповідно[6].

Тому нами проведені дослідження механізму зовнішньої дифузії на прикладі сорбенту модифікованого оксидом титану, який має найбільшу здатність до поглинання стронцію з розчину.

З цією метою нами досліджено процес сорбції Sr<sup>2+</sup> модифікованим сорбентом Т-ГМ в динамічних умовах.

Для дослідження сорбції Sr методом наважок готували робочі розчини з концентрацією 0,01 моль/дм<sup>3</sup>, які розводили до необхідних концентрацій дистильованою водою. Таким чином створювали модельні розчини, що симулювали активні води.

Для проведення сорбційних експериментів у статичних умовах у ємність поміщали наважку глинистого сорбенту, додавали відповідний об’єм розчину Sr, дотримуючи оптимальне співвідношення „тверда фаза : рідина” = 1 : 100. [5, 6]. Постійну температуру процесу підтримували на водяній бані за температури 20<sup>0</sup>С. Після закінчення дослідів суспензію розділяли центрифугуванням (400 об./хв., час розділення 15 хв.), відбирали аліквоту розчину і аналізували на вміст Sr<sup>2+</sup>.

Дослідження проводили в апараті з лопатевою мішалкою, частота обертів якої змінювалася в інтервалі 50-650 об/хв. Проби відбиралися через певні проміжки часу і аналізувалися на вміст Sr<sup>2+</sup> у розчині.

Дані приведені на рис. 2 свідчать, що підвищення числа обертів понад 300 об/хв не призводить до збільшення швидкості процесу сорбції, що дає змогу стверджувати, що процес адсорбції переходить у внутрішньодифузійну область, при якій зовнішні параметри не впливають на кінетику сорбції.

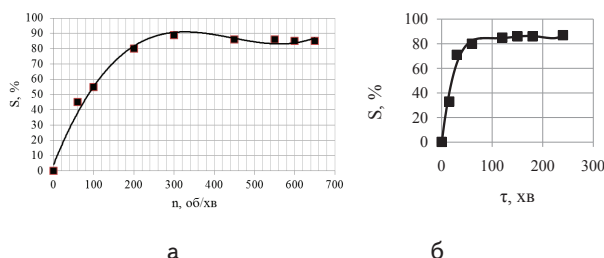


Рис. 2. Залежність ступеня сорбції стронцію (S, %) бентонітовою глиною Язівського родовища сірки модифікованою оксидом титану від числа обертів (n, об/хв) - (а) та тривалості процесу (tau, хв) - (б). Співвідношення „рідина : тверда фаза” = 100 см<sup>3</sup>/мг, вихідна концентрація стронцію 5·10<sup>-4</sup> моль/дм<sup>3</sup>, рН=7

Тривалість перемішування при максимальному ступені сорбції знаходиться в межах 40-50 хвилин.

Для експериментального визначення коефіцієнта масовіддачі при зовнішньодифузійному процесі в початковій проміжки часу, коли на поверхні адсорбенту концентрація молекул стронцію дорівнює 0, а в розчині - рівна початковій концентрації використовували загальноприйнятую залежність :

$$\beta = \frac{\Delta M}{\sum F(C_n - 0) \cdot \Delta \tau} \quad (1)$$

де:  $C_n$  - концентрація стронцію в розчині,  $кг/м^3$ ;

$\Sigma F$  - загальна площа частинок модифікованого глинистого мінералу,  $м^2$ ;

$\Delta \tau$  - час, с.

Загальну площу частинок модифікованого глинистого мінералу і середній діаметр визначали відносно гранулометричного складу наведеного в табл. 1.

Таблиця 1

Гранулометричний склад модифікованого сорбенту (Т-ГМ)

Позначення фракції частинок	Діаметр фракції, мм	Масова частка частинок, %
$d_1$	0.11	23
$d_2$	0.11-0.25	10
$d_3$	0.25-0.5	65
$d_4$	0.5-1.0	2

Оскільки площа поверхні частинок є найбільш важливою для зовнішньодифузійних процесів, визначення сумарної кількості частинок  $N$  проводили відповідно приведених фракцій, а їх середньостатистичний діаметр ( $d_{сеп} = 0,253 \cdot 10^{-3}$  м) розраховувався на підставі значення загальної поверхні всіх частинок.

Визначення сумарної кількості частинок  $N$  проводили відповідно кожної з фракцій згідно залежності:

$$N_{ч1} = \frac{6 \cdot m_{ч1}}{\pi \cdot d_c^3 \cdot \rho_q}, \quad (2)$$

де  $m_{ч}$  – маса частинок, кг;  $d_c$  - середній діаметр частинок адсорбенту, м;  $\rho_q$  - густина частинок адсорбенту,  $кг/м^3$ .

Загальна маса частинок рівна сумі частинок відносно фракцій:

$$\sum_n^{n=1} N = N_{ч1} + N_{ч2} + N_{ч3} + N_{ч4}. \quad (3)$$

Середній діаметр частинок сорбенту визначали згідно залежності:

$$d_{сеп} = \sqrt{\frac{\sum F}{\sum N \cdot \pi}}. \quad (4)$$

Відповідно виду ізотерми, можна припустити, що опір зовнішньодифузійного і внутрішньодифузійного процесу практично рівні [9]. Проте змінюючи гідродинаміку процесу (наприклад в апараті з мішалкою) його величину можна зменшити за рахунок турбулізації потоків системи. Разом з тим, необхідно враховувати основні чинники, якими потрібно керуватися для досягнення цієї мети.

Автори [7] відмічають, що обтіканні твердого тіла рідиною поблизу твердої поверхні виникає дифузійний пограничний шар, який характеризується поступовим затуханням турбулентних пульсацій по мірі наближення до границі розділу фаз. Тобто необхідно визначити оптимальні параметри перемішування для інтенсифікації зовнішньодифузійного процесу адсорбції.

При турбулентних потоках зовнішньої фази перенесення речовини відбувається в основному міграцією елементарних вихорів, які переміщують макроскопічні об'єми середовища, створюючи хаотичний перерозподіл твердої фази. При цьому розрахунок коефіцієнту турбулентної дифузії ускладнюється і його прирівнюють до числа Рейнольдса при перемішуванні, що збільшує похибку досліджень.

З метою прогнозування інтенсивності зовнішньодифузійного процесу а також перевірки адекватності експериментальних даних теоретичним, нами використана методика розрахунку теоретичного коефіцієнту масовіддачі на підставі теорії локальної ізотропної турбулентності для апаратів з механічними пристроями, яка характерна для процесу розчинення твердих частинок, розміри яких перевищують товщину дифузійного пограничного шару [7].

Згідно цієї методики коефіцієнт масовіддачі  $\beta_p$  може бути розрахований з врахуванням таких важливих чинників, як питома енергія дисипації твердої дисперсії, а відповідно і фізико-хімічних характеристик середовища та гідродинамічних і геометричних параметрів процесу перемішування:

$$\beta_p = 0,267 \cdot (\epsilon_0 \cdot v)^{\frac{1}{4}} \cdot Sc^{\frac{3}{4}}, \quad (5)$$

де:  $\epsilon_0$  - питома енергія дисипації твердої фази;  
 $v$  - кінематична в'язкість рідини,  $м^2/с$ ;

$Sc = \frac{v}{D_p}$  - число Шмідта;

$D_p$  - коефіцієнт дифузії стронцію в розчині, ( $3,656 \cdot 10^{-11}$ ),  $м^2/с$ .

Коефіцієнт дифузії забрудника в розчині визначали за залежністю Уїлкі і Чанга [7]:

$$D_p = 7.4 \cdot 10^{-8} \frac{T(\chi \cdot M_{води})}{\mu \cdot v^{0.6}}, \quad (6)$$

де:  $T$  – температура, К;  $\chi$  – параметр асоціації, який характеризує розчин,  $г/дм^3$ ;  $M_{води}$  - молекулярна маса води;  $\mu$  - динамічний коефіцієнт в'язкості води,  $Па \cdot с$ ;  $v$  - мольний об'єм дифундуючої речовини,  $см^3/моль$ .

Питома енергія дисипації прямо пропорційно залежить від потужності на перемішування системи ( $N$ , кВт) її густини ( $\rho$ ,  $кг/м^3$ ) та об'єму ( $V$ ,  $м^3$ ) і визначається за рівнянням:

$$\epsilon_0 = \frac{N}{\rho \cdot V}, \quad (7)$$

Потужність на перемішування враховує геометричні розміри перемішувачів та гідродинаміку потоку відносно числа Рейнольдса:

$$N = K_N \cdot \rho \cdot n^3 \cdot d_M^5, \quad (8)$$

де  $K_N$  - коефіцієнт перемішування, який залежить від числа Рейнольдса;

$\rho$  – густина рідини  $кг/м^3$ ;

$d_M$  - діаметр мішалки, м;

$n$  – число обертів мішалки, об/хв.

На рис. 3 представлені експериментальні та розрахункові значення коефіцієнтів масовіддачі  $\beta$  в залежності від числа обертів  $n$ . Отримані залежності, які лежать в однаковій площині дозволяють стверджувати про адекватність запропонованої методики розрахунку коефіцієнта масовіддачі з метою прогнозування інтенсивності процесу сорбції.

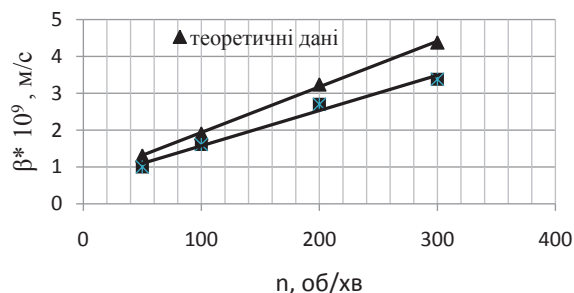


Рис. 3. Залежність числа обертів ( $n$ , об/хв) від коефіцієнта масовіддачі ( $\beta$ , м/с) для модельного розчину з Sr-90 «сорбент -Т-ГМ»

Незначне відхилення теоретичних даних від експериментальних пояснюється різницею величини радіальної сепарації твердих частинок біля стінок перемішуючого апарату і в центрі, яка характерна для апаратів малого діаметру без відбивних перегородок. Внаслідок цього явища спостерігається збільшення коефіцієнта масовіддачі в порівнянні з розрахунковим [8]. Для кореляції даних автори [8] рекомендують вводити поправочний коефіцієнт  $k_\beta$ , значення і визначення якого пов'язане з радіальною неоднорідністю розподілу часток. Автори роботи стверджують, що чим менше розміри апарату, тим вище значення коефіцієнта  $k_\beta$ .

Таким чином, враховуючи поправочний коефіцієнт  $k_\beta$  значення експериментального коефіцієнта

масовіддачі значно наблизяться до теоретичного коефіцієнта масовіддачі.

Представляючи результати експериментальних досліджень у вигляді узагальнених змінних  $Sh = f(Re_M)$  (рис.4) маємо можливість отримати відповідне характеристичне рівняння.

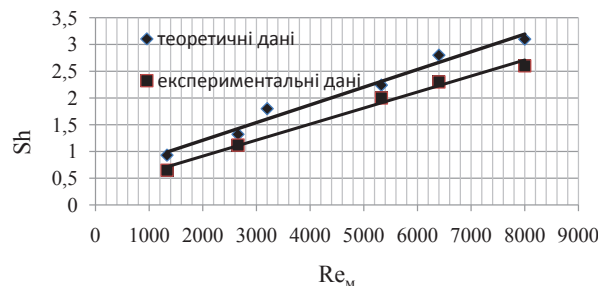


Рис. 4. Залежність числа Шервуда від гідродинаміки перемішування (числа Рейнольдса-  $Re_M$ )

Апроксимуючи отримані значення отримаємо лінійне рівняння:

$$Sh = 0,6 + 3,12 \cdot 10^{-4} \cdot Re_M. \quad (8)$$

В даній залежності число Шмідта ( $Sc$ ) не враховано оскільки фізичні параметри системи під час дослідів не змінювалися.

#### 4. Висновок

Таким чином, запропонована методика теоретичного визначення  $\beta$  може бути рекомендована для оцінки коефіцієнта масовіддачі у разі адсорбції на дрібнодисперсній фракції сорбенту, що протікає в зовнішньодифузійній області.

#### Література

1. Кульський, Л.А. Очистка вод атомных электростанций [Текст] / Кульский Л.А., Страхов Э.Б., Волошинова А.М., Блиныкова В.А. – К.: Наук. думка, 1979. – 209 с.
2. Кузнецов, Ю.В. Основы очистки воды от радиоактивных загрязнений [Текст] / Кузнецов Ю.В., Щетковский В.Н., Трусов А.Г.; под. ред. чл.-кор. АН СССР В.М. Вдовенко. - 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Атомиздат, 1974. – 360 с.
3. Gafvert, T. Removal of radionuclides at a waterworks [Text] / T. Gafvert, C. Ellmark, E. Holm // Journal of Environmental Radioactivity. – 2002. – Vol. 63. – p. 105–115.
4. Башарин, А.В. Сорбционное выделение 137-Cs и 90-Sr карбонатосодержащим природным минералом трепелом [Текст] / А.В. Башарин, А.А. Вишневская, М.А. Другаченок, А.С. Лебедев, А.А. Баклай // Радиохимия. – 2003. – Т.43, №3. – с. 262–264.
5. Петрушка, І.М. Механізм сорбції Cs-137 та Sr-90 з рідких радіоактивних відходів модифікованими Язівськими глинами [Текст] / І.М. Петрушка, М.С. Мальований, К.І. Петрушка // Восточно-Европейский журнал передовых технологий.- 2012.- №4/6 (58).- С.28-31.
6. Петрова, М.А. Вплив кислотності та йонної сили сольових розчинів на сорбційне вилучення стронцію та цезію на модифікованих глинистих мінералах [Текст]/ М.А. Петрова, А.Дж. Флауерс, І.М. Петрушка, І.М. Кріп // Вопросы химии и химической технологии. – 2008. – №3. – с. 116–120.
7. Рудобашта, С.П. Массоперенос в системах с твердой фазой [Текст] / Рудобашта С.П. Под редакцией проф. Плановского А.Н. - Москва: Химия.-1980.-247 С.
8. Брагинский, Л.Н. Перемешивание в жидких средах [Текст] / Л.Н. Брагинский, В.И. Бегачев, В.М. Барабаш. - Ленинград: Химик, 1984.- 336 с.

9. Petrus, R. Wymiana masy w układzie „ciał stałe-ciecz” [Текст]/ Petrus R. Akselrud G., Gumnicki Y., Piantkowski W. – Rzeszow, 1998.-365p.
10. Vorozhtsov, N.N.-Jurn. Intermediates (for synthetic dyes) [Text] / Vorozhtsov N.N.-jun.// The chemistry of synthetic dyes / ed. Venkataraman K. - N.Y.; L., 1970. - V.3. - P.85-167.

*В статті наведені результати досліджень по впровадженню інтегративного підходу до підготовки студентів технічних спеціальностей до техногенних ризиків та розробки інженерних рішень по усуненню та запобіганню негативних наслідків техногенного впливу на людину та оточуюче середовище*

*Ключові слова: техногенні ризики, інтегративний підхід, екологічна безпека, засоби пожежогащення, біошфит, навчальний процес*

*В статье приведены результаты исследования по внедрению интегративного подхода к подготовке студентов технических специальностей к техногенным рискам и разработке инженерных решений по устранению и предотвращению негативных последствий техногенного воздействия на человека и окружающую среду*

*Ключевые слова: техногенные риски, интегративный подход, экологическая безопасность, средства пожаротушения, биошфит, учебный процесс*

УДК 504.003; 504:338, 504:001.8

## ПІДГОТОВКА ІНЖЕНЕРІВ ДО УМОВ ВИНИКНЕННЯ ТЕХНОГЕННИХ РИЗИКІВ

**Є. Я. Прасолов**

Кандидат технічних наук, доцент  
Кафедра безпеки життєдіяльності\*

E-mail: brazhenko\_sa@mail.ru

**С. А. Браженко**

Інженер з патентної та винахідницької роботи\*

E-mail: brazhenko\_sa@mail.ru

\*Полтавська державна аграрна академія  
вул. Сковороди, 1/3, м. Полтава, Україна, 36003

### 1. Вступ

За останній час в силу якісно нових виробничих відносин значно підвищились вимоги до рівня підготовки молодих спеціалістів. Це в значній мірі пов'язано з проблемою формування і розвитку свідомості майбутніх спеціалістів, яким доведеться жити в епоху високих технологій.

Сучасна професійна діяльність інженерів-механіків АПК в сфері техногенної безпеки вимагає нових підходів до організації їх навчання у вищих навчальних закладах, створення гнучких систем освіти [1, 2, 3, 4]. Відомо, що спеціалісти зустрічаються з небезпечними факторами, які пов'язані з ліквідацією наслідків техногенних катастроф, вибухів, пожеж та проведенням аварійно-рятувальних робіт.

### 2. Постановка питання

Існуюче нині фрагментарне вивчення матеріалів по управлінню техногенними ризиками в області охорони навколишнього середовища протягом одного семестру недостатньо ефективно, так як не дозволяє сформува-ти у студента практичні навички [5, 6, 7, 8]. Раніше існувала практика - студент приймав участь у виконанні науково-дослідницьких робіт, що дозволило студенту отримати від викладача випускаючої кафедри індивідуальні завдання на курсові та дипломні роботи, які були частиною розробки науково-дослідної роботи.

Працюючи в колективі студент залучався до творчості і ставав спеціалістом, новатором здатним вирішувати проблеми на достатньо високому рівні. Для оптимізації професійної підготовки студентів у вищому навчальному закладі до умов виникнення техногенних ризиків пропонується інтегративний підхід до навчання в три етапи підготовки: теоретичний, практичний та інтегративний.

### 3. Мета та завдання досліджень

Мета підходу – забезпечення достатнього рівня загальнотеоретичної підготовки та сформованості навичок у студентів з питань попередження техногенних катастроф і ліквідації їх наслідків та використання аварійно-рятувальної техніки в складних умовах.

Завдання – це отримання знань з екології, теорії горіння та вибухів, формування практичних навичок по використанню аварійно-рятувальної техніки; розвиток мислення, творчості в професійній діяльності та інтелектуальних здібностей в даній сфері знань.

### 4. Основний матеріал досліджень

Види навчальної роботи: лекції, практичні заняття, виробнича практика, самостійна робота, розділи дипломної роботи.